

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

FAP5844 - Técnicas de Raios-X e de feixe iônico aplicados à análise de materiais

Manfredo H. Tabacniks
FI1-2008

Agosto 2008

12/08	FI-1	Revisão: Interação de fótons (raios-X) com a matéria para análise elementar: Absorção e emissão de raios-X característicos. Interação de íons energéticos com a matéria: Poder de freamento, excitação eletrônica, espalhamento elástico.
19/08	FI-2	Raios-X para análise elementar: Fundamentos dos métodos XRF e PIXE. Análise qualitativa e quantitativa elementar.
26/08	FI-3	Instrumentação, bases de dados e softwares para análise e simulação de espectros de raios X. Exemplos e exercícios.
04/09 05/09		Laboratório PIXE no LAMFI

Setembro 2008

02/09	FI-4	Fundamentos da Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, RBS. Análise e interpretação de espectros RBS
16/09	FI-5	Instrumentação, bases de dados e softwares para análise e simulação de espectros RBS. Exemplos e exercícios.
18/09 19/09		Laboratório RBS no LAMFI
23/09	FI-6	Aplicações avançadas: Difusão em filmes finos, rugosidade, filmes multicamada e multielementares; análise PIXE de amostras espessas. Análises PIXE em feixe externo.
30/09	FI-7	Apresentação e discussão dos resultados das análises PIXE e RBS.
07/10	FI-8	PROVA: Métodos de análise com feixes iônicos e com raios-X

O homem sempre buscou a origem das coisas: Na Grécia antiga, Empédocles (~492 - 432 AC) classificou a matéria em quatro elementos:

terra, água, ar e fogo

Esses 4 elementos eram envolvidos por: **amor e ódio**. O amor une os elementos. O ódio os separa. A mistura dos elementos cria todas as coisas.



http://perso.club-internet.fr/molare1/e_plan.html

Os atomistas gregos

Átomo = "a-tomos" = indivisível (Leucipo de Mileto).

Matéria constituída de partículas em movimento perpétuo. Demócrito de Abdera (~460-370 AC)

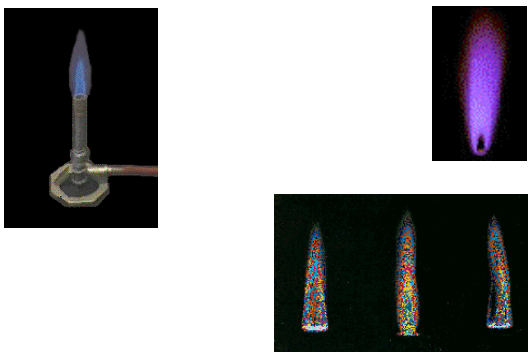
AS PARTÍCULAS ATÔMICAS

- **invisíveis** (muito pequenas)
- **indivisíveis**
- **sólidas** (sem espaço vazio interno)
- **cercadas de espaço vazio** (para se movimentar)
- **com infinitas formas** (explica a multiplicidade da Natureza)

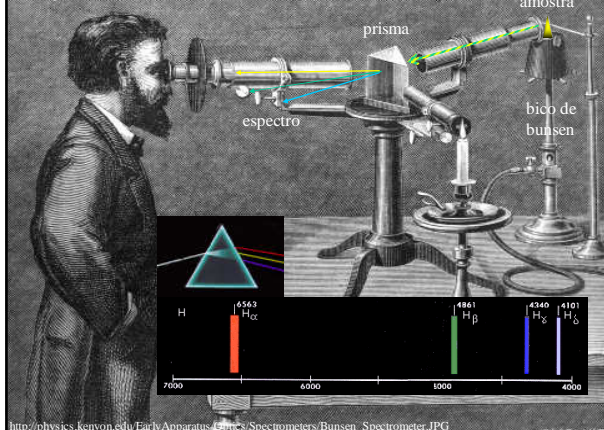


http://perso.club-internet.fr/molare1/e_plan.html

No século 18, a chama dos materiais indicava a presença de elementos específicos. O maçarico (bico) de Bunsen (1811-1899) aperfeiçoou a espectroscopia de chama. Uma chama de cor fraca e muito quente, simples e fácil de usar.

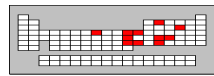


O espectrômetro de Bunsen-Kirchhoff

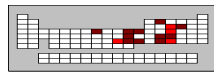


http://physics.kenyon.edu/EarlyApparatus/Games/Spectrometers/Bunsen_Spectrometer.JPG

A tabela periódica no tempo (1500AC - 2000)



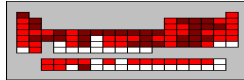
11 elementos conhecidos em 1500 AC



15 elementos no final do Século 17



34 elementos no final do Século 18



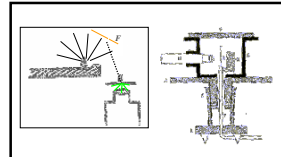
82 elementos final do Século 19

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

www.uniterra.de/rutherford

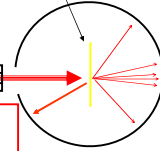
A experiência de Rutherford (1909)

Atirando alfas em finas folhas de ouro (0,086 μm)



folha de ouro muito fina

fonte colimada de partículas α

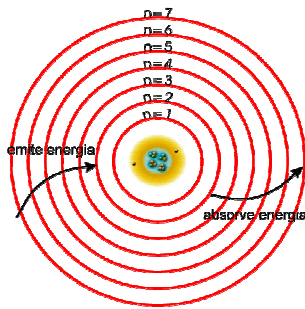


...mas algumas poucas (1:8000) ricocheteiam e retornam em direção à fonte . (Marsden e Geiger, 1909)
É como se um tiro de canhão contra uma folha de jornal, retornasse.

A maioria das partículas atravessa a folha, como se ela não existisse...

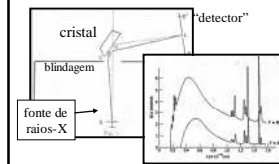
O modelo planetário (1911)

O átomo de Bohr...



Moseley (1887-1915)

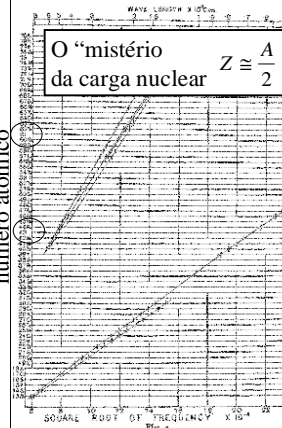
Espectroscopia de raios X



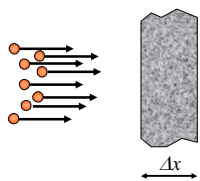
1913 High-Resolution Spectra of the Elements

O "mistério da carga nuclear" $Z \cong \frac{A}{2}$

número atômico



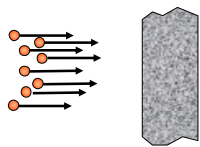
Feixe de fótons na matéria



$$\frac{N}{N_0} = e^{-\mu \Delta x}$$

$$E_v = cte$$

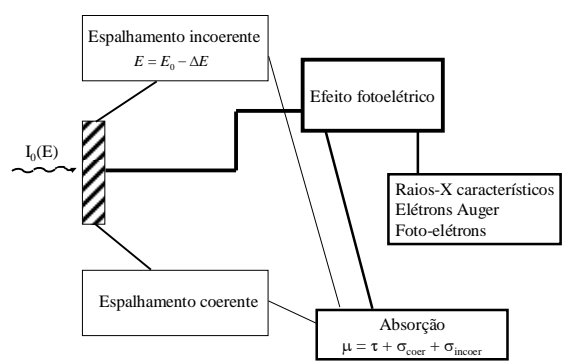
Feixe de fótons na matéria



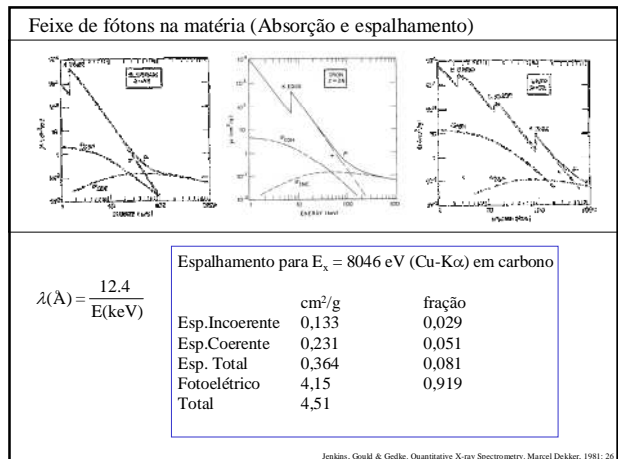
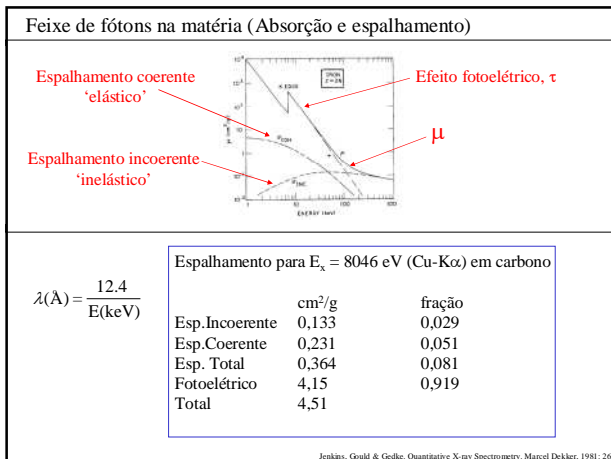
$$N_0 = cte$$

$$E' = E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right) \Delta x$$

Feixe de fótons na matéria (Absorção e espalhamento)

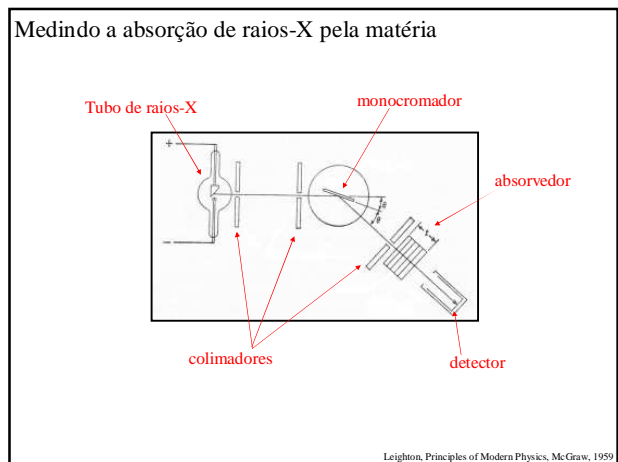


Adaptado de Jenkins, Gould & Geddes. Quantitative X-ray Spectrometry, Marcel Dekker, 1981: 26



Qual a energia transferida ?

Qual a probabilidade do evento ?



Feixe de fótons na matéria (Absorção e espalhamento)

Efeito fotoelétrico ~ absorção total $I(x) = I_0 e^{-\mu \cdot x}$

Espalhamento inelástico (Efeito Compton)

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\theta)$$

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 \frac{(1 + \cos^2\theta)}{(1 + 2\epsilon \sin^2 1/2\theta)^2} \left[1 + \frac{4\epsilon^2 \sin^2 1/2\theta}{(1 + \cos^2\theta)(1 + 2\epsilon \sin^2 1/2\theta)} \right]$$

Fórmula de Klein-Nishina (1929)

Espalhamento elástico

$$E = h\nu = \text{cte} \quad \sigma_0 = \frac{e^4}{6\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4}$$

Fração da radiação incidente espalhada por um único elétron. (Espalhamento de Thompson)

Leighton-422, 428, 433

Absorção total

$$I(x) = I_0 e^{-\mu \cdot x}$$

$$\mu(\lambda) = a\lambda^3 + b$$

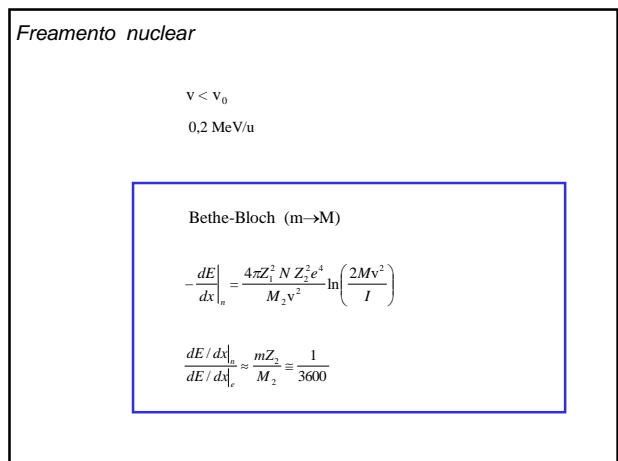
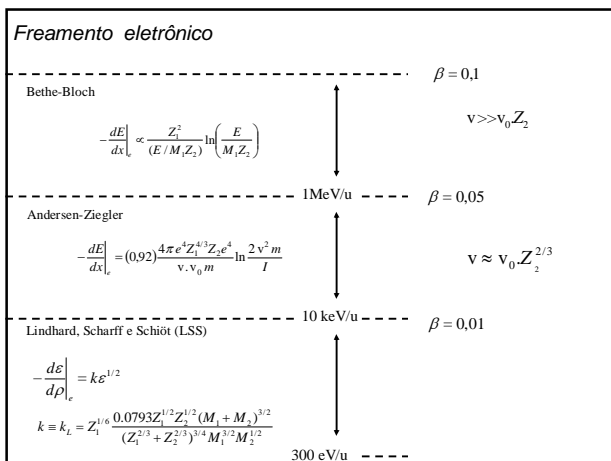
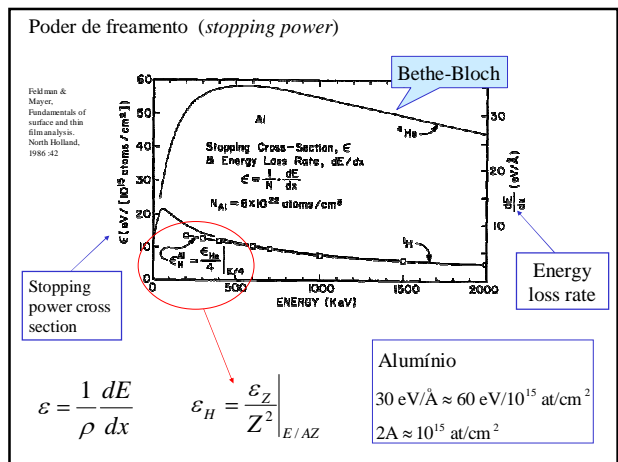
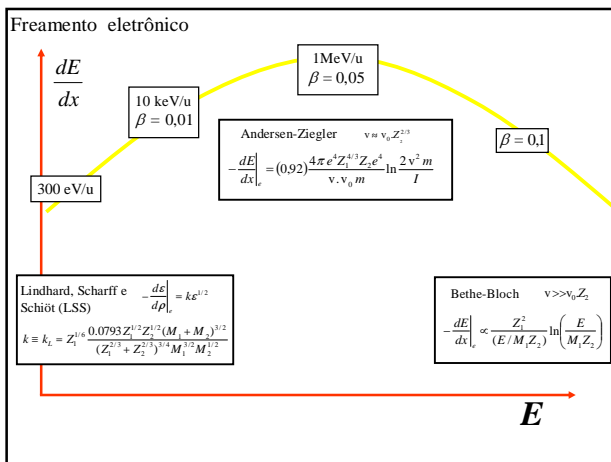
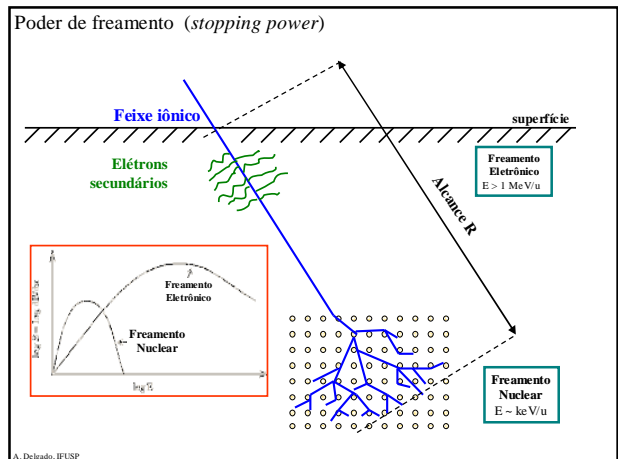
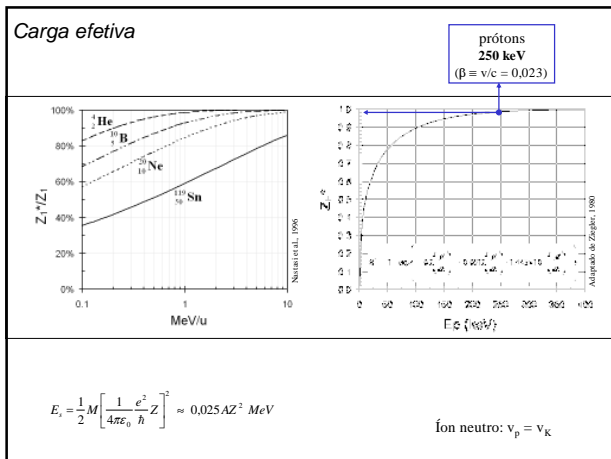
$$\sigma_f = \frac{\mu}{\rho N_A / A}$$

$$\sigma_f \cong C_{0K} Z^4 \lambda^3 + B$$

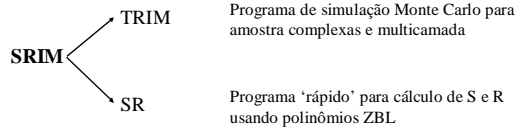
$$\sigma_f \cong \frac{12.4 C_{0K} Z^4}{E_x^4} + B$$

$$C_{0K} = 2.25 m^{-1}$$

Leighton-422



Intensidade do freamento de íons na matéria (na prática)



www.srim.org

Polinômios ZBL

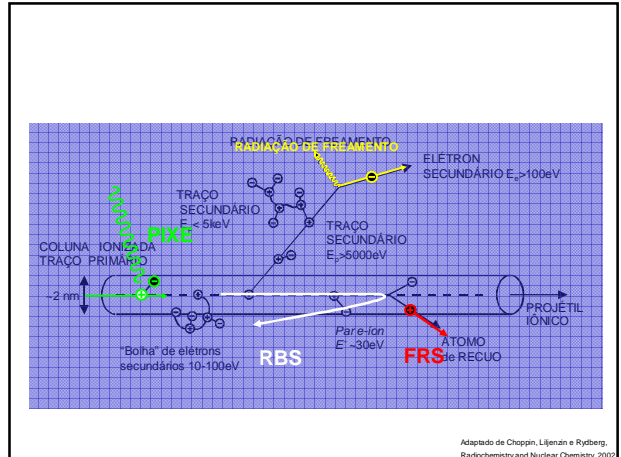
$$S(E) = \frac{602,22}{A_n} \left(\frac{1}{S_L} + \frac{1}{S_H} \right)^{-1}$$

Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Littmark, U. The Stopping and Range of Ions in Solids. Vol 1. Pergamon, NY, 1985.

$$S_L = a.E^b + c.E^d$$

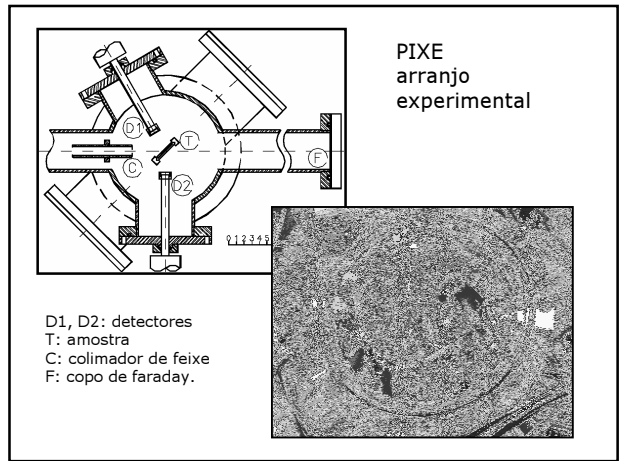
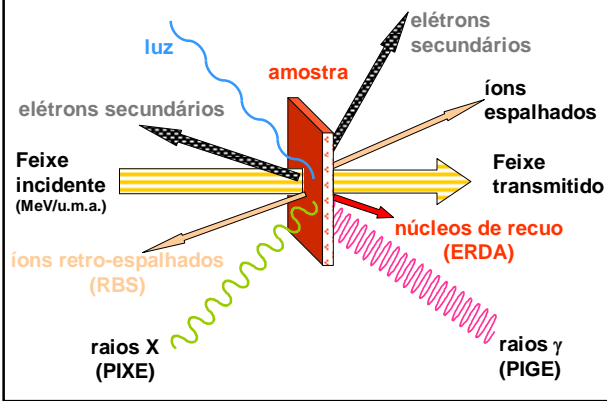
$$S_H = \frac{e}{E'} \ln \left(\frac{g}{E} + h.E \right)$$

$$[S] = keV / mg / cm^2$$

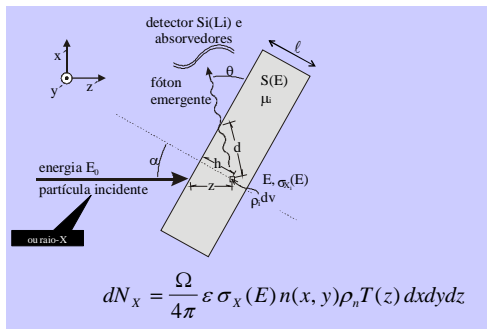


Adaptado de Choppin, Liljenrath e Rydberg, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 2000

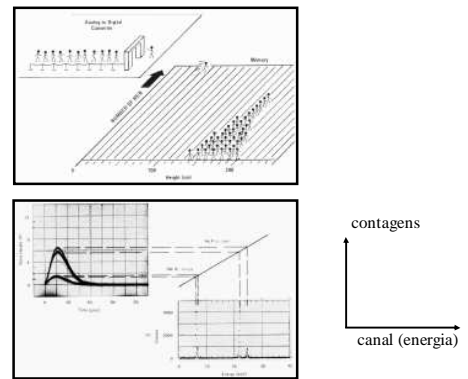
Interação de íons com a matéria - MeV



Geometria experimental: PIXE ou ED-XRF

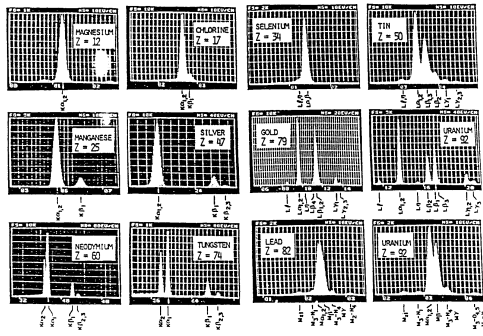


O analisador multicanal

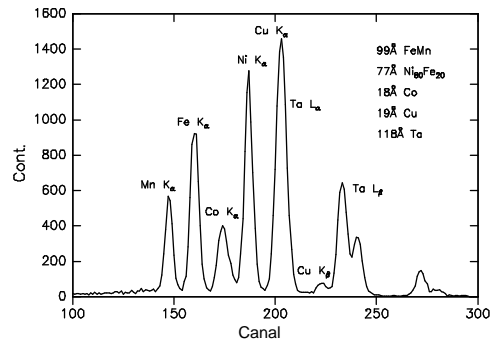


Jenkins, Gould & Gothe, Quantitative X-ray Spectrometry, Marcel Dekker, 1981: 160

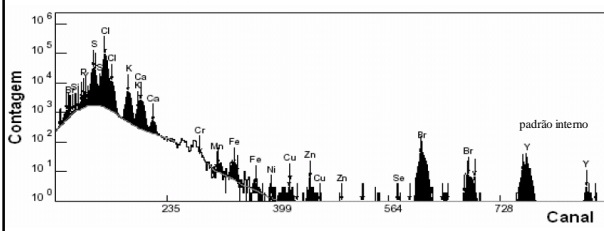
Principais linhas de raios-X



Um espectro "real"



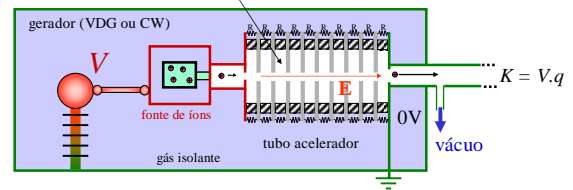
PIXE - Análise elementar de uma amostra de soro sanguíneo



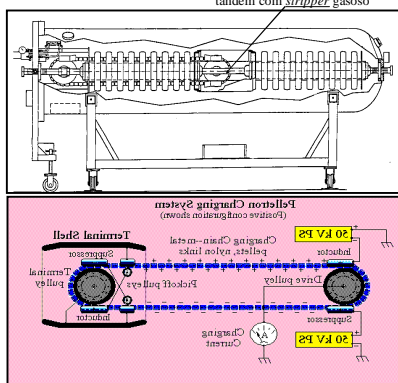
S Bernardes, Dissertação de mestrado, IFUSP, maio 2007

Um acelerador eletrostático

- Fonte de íons (ou de elétrons)
- Fonte de alta tensão (VDG ou Crockroft Walton)
- Estrutura em vácuo para transporte do feixe (íons ou elétrons)

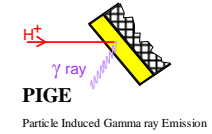
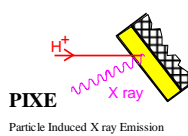
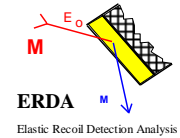
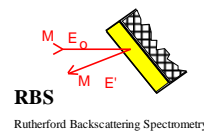


Acelerador eletrostático



www.pelletron.com

Técnicas analíticas



métodos analíticos

RBS Rutherford Backscattering Spectrometry

ERDA Elastic Recoil Detection Analysis

- alta sensibilidade: $< 10^{14}$ Au/cm²
- absoluto: não necessita calibração
- perfil em profundidade ($\Delta x \sim 100\text{Å}$)
- rápido: 10-20 min
- sensível à topografia (tese Dr.)

PIXE Particle Induced X ray Emission

PIGE Particle Induced Gamma ray Emission

- alta sensibilidade: ppm (ou 10^{14} at/cm²)
- $Z > 11$
- necessita calibração
- rápido : 10-20 min

Feixe externo para amostras especiais

medir todos os elementos da tabela periódica

SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry

- feixe ¹⁶O, 20 keV, 3µm
- altíssima sensibilidade: 10^{12} at/cm²
- todos elementos da tabela periódica
- mapa elementar
- imagem por elétrons retroespalhados
- semiquantitativo
- perfil em profundidade ($\Delta x \sim 10 \text{Å}$)

AMS Accelerator Mass Spectrometry

- hiper alta sensibilidade: $1: 10^{14}$
- composição isotópica
- absoluto: não necessita calibração

AMS-2 Accelerator Mass Spectrometry

Instalação de um espectrômetro de massa no implantador de ions de 300kV. Sensibilidade prevista 10^{19} at/cm². (em projeto de viabilidade)

www.if.usp.br/manfredo/fap5844

www.if.usp.br/lamfi/tutoriais.htm

Tutorial 1. Análise de filmes finos por PIXE e RBS